彩色印刷

编号：141007

脉冲放电过程中锂离子电池的热行为分析

孙秋娟[1]，冯丽华[1]，王青松[1,2,*]，叶佳娜[1]，孙金华[1]

（1. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026；

2. 城市公共安全安徽省协同创新中心，合肥）

摘　要：本文采用加速量热仪与电池充放电循环仪联用技术，实时测量了钛酸锂电池在脉冲放电过程的电压、电流、温度、温升速率变化。电压曲线在脉冲过程及之后的静置时间内呈现先急剧下降再增加的变化。电池温度因脉冲的存在高于正常放电过程的温度，温升速率曲线在脉冲瞬间也急剧增大，但随着电池内部温度的增加，脉冲对温度、温升速率的影响减弱。此外，由于传热的滞后性，电池温度在脉冲瞬间并没有表现出明显的上升过程。

关键词：钛酸锂电池；放电；脉冲；温度；温升速率

中图分类号：TK121　　　　　　**文献标识码：**A

The Thermal Response of Lithium Titanate Battery during Pulse Discharge

SUN Qiu-Juan[1], FENG Li-Hua[1], WANG Qing-Song[1,2], YE Jia-Na[1], SUN Jin-Hua[1]

（1. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

2. Collaborative Innovation Center for Urban Public Safety, Anhui Province, Hefei 230026, China)

Abstract: An Accelerating Rate Calorimeter combined with battery charging and discharging cycler was employed to study the variation of voltage, current, temperature, and temperature rate on lithium titanate battery dynamically during the pulse discharge. The voltage decreases quickly during pulse discharge, and then increases to a special value in the pause time. Due to the existence of pulse in the discharge, the temperature and temperature rate are higher. While the impact of the pulse process on the battery thermal response is weakened as the temperature inside the battery increased. Besides, there is no significant change on the temperature during the pulse because of the heat lag.

Key words: Lithium titanate battery; discharge; pulse; temperature rising rate

0　引言

随着石油枯竭和大气污染的日益严重，人们越来越关注以新能源为动力的新能源汽车。在各种新能源形式中，锂离子电池被认为是最有发展前途的新能源动力形式之一[1]。锂离子电池具有电压高、比能量大、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应、可快速充放电、无环境污染等卓越性能，特别是钛酸锂电池具有较高的热安全热稳定性[2, 3]，特别适用于电动汽车、混合动力汽车、储能系统等。然而，纯电动汽车对车载动力蓄电池的要求比较高。车载动力蓄电池与目前广泛适用的内燃机汽车的启动蓄电池不同，它是以中等电流连续放电为主，间或以大电流放电，如启动、爬坡或加速时，并且以深循环使用为主[4]。而动力电池间或以大电流放电工况类似电池的脉冲放电过程。已有文献[5-8]运用电池结构模型研究了在脉冲充放电过程中，脉冲对电池内部离子转移、扩散、电化学反应等的影响。Bernardi等人[9]通过建立数学模型分析了脉冲过程及之后静置时间段内电池的电化学行为。然而很少有文献对

*收稿日期：2015-03-09

基金项目：国家自然科学基金面上项目（资助号：51176183）和教育部“新世纪优秀人才支持计划”（资助号 NCET-12-0514）

作者简介：孙秋娟(1988--)女，硕士研究生，主要从事锂离子电池热热失控模拟研究。通信作者：王青松(1977--)，副教授、硕士生导师，主要从事锂离子电池火灾危险性及其防控研究，pinew@ustc.edu.cn

实验序号	充放电电流（mA）	循环次数	脉冲电流（mA）	脉冲次数	实验开始温度（℃）
1	200(0.2 C)	5	无	0	25
2	200(0.2 C)	5	1400	2	25
3	500(0.5 C)	5	无	0	25
4	500(0.5 C)	4	1400	2	25

电池在脉冲过程、脉冲之后静置时间段的热行为，以及脉冲对放电过程及充放电循环过程中的温度影响进行研究。

本文联用加速量热仪与电池充放电循环系统动态测量钛酸锂电池在绝热条件下的循环产热情况，通过对比有无脉冲放电工况下的温度、温升速率变化来研究电池的热行为，为车载动力电池的热管理提供依据。

1 实验样品

本实验所用电池为软包钛酸锂电池，如图 1 所示。电池容量为 1000 mAh，额定电压为 2.8 V，截止电压为 1.5 V，电池的质量与比热容分别为 33.0±0.5 g 和 1.0 J/ (g K)。电池的正极材料为镍钴锰酸（$LiNi_xCo_yMn_zO_4$），负极材料为钛酸锂（$Li_4Ti_5O_{12}$）。电解液为电解质六氟磷酸锂溶于质量比为 1:1 的碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的溶剂中，其中六氟磷酸锂的摩尔分数为 1mol/L。实验参数列于表 1。

表 1 实验工况设计表

Table 1 Detailed designed parameters for the experiments



图 1 钛酸锂电池实物图

Fig.1 The geometry of lithium titanate battery

2 实验装置与方法

本文采用加速量热仪与电池充放电循环仪联用的技术，对钛酸锂电池在循环过程中的温度变化情况进行实时测量，如图 2 所示。所用加速量热仪（Accelerating Rate Calorimeter，ARC）由英国 Thermal Hazard Technology 公司研制，其主体结构及原理参见文献[10]，提供电池在绝热条件下的温度数据及温升速率等数据。电池充放电循环仪为蓝电电池测试系统，电压量程为 0-5V，电流量程为 0-1500mA，该系统可对电池进行恒流放电、恒流充电、恒压充电、静置、循环等工步操作，输出电池循环过程中的电流、电压等数据。

实验中，将循环工况良好的钛酸锂电池固定于 ARC 反应炉内。取两根外表面缠绕绝缘胶带的镍带，一端连接电池的极耳，另一端从防爆腔体上的圆孔穿出并将镍带与电池充放电测试仪的鳄鱼夹进行连接。待测电池在反应炉内固定好后，放下反应炉上盖，关闭防爆腔体，实验装置示意图如图 2 所示。其中加速量热仪的实验开始温度设置为 25 ℃，温升灵敏度设为 0.005 ℃/min。与此同时，以实验序号 1 即钛酸锂电池在 0.2 C 倍率下的循环实验为例，对蓝电电池测试系统具体的测试工步设置如表 2 所示。

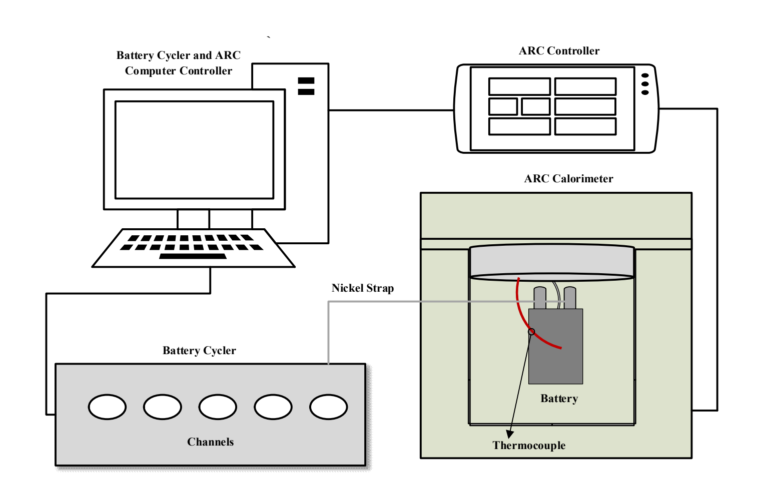


图 2 加速量热仪与电池充放电循环仪联用示意图
Fig.2 Schematic of the electrochemical-calorimetric experimental setup

表 2 正常充放电工况下工步设置
Table 2 The normal setup of discharge-charge cycling

序号	工步内容
1	静置 1min
2	以 0.2 C 电流（200 mA）恒流放电，放电至 1.5V
3	静置 1min
4	以 0.2 C 电流（200 mA）恒流充电，充电至 2.8V
5	以 2.8V 电压进行恒压充电，充电截止电流为 20mA
6	静置 1min
7	循环 2-6 步，循环 5 次
8	结束

由文献[11]可知，电池在荷电状态为 30%-70%时释放热量最多，因此可参考文献[9]，选取电池在荷电状态为 35%，65%时进行脉冲放电，脉冲放电时间为 40 s，脉冲后静置 5 min，继续以初始设置的电流（200 mA/500 mA）进行放电，脉冲工况设置如图 3 所示。

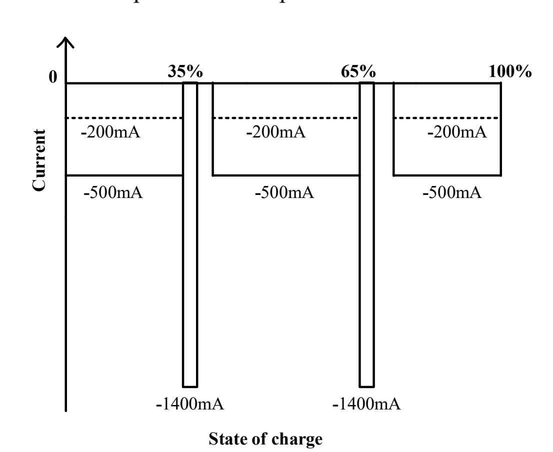
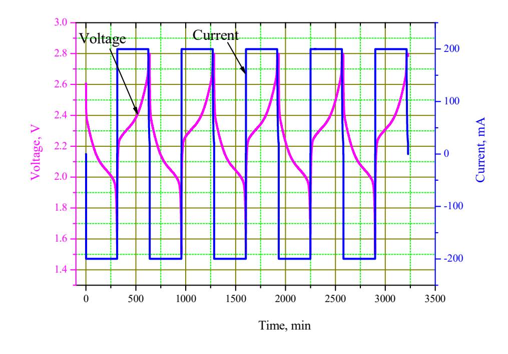


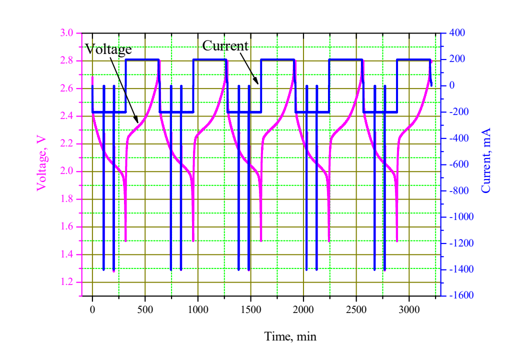
图 3 电池脉冲放电工况设置
Fig.3 The setup of pulse discharge condition

3 结果与讨论

3.1 电压-电流曲线



(a) 200 mA discharge

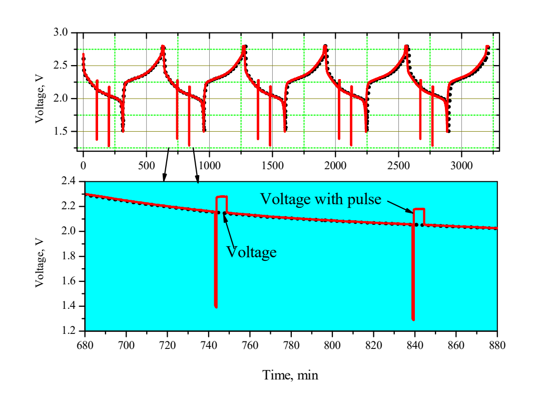


(b) 200 mA pulse discharge

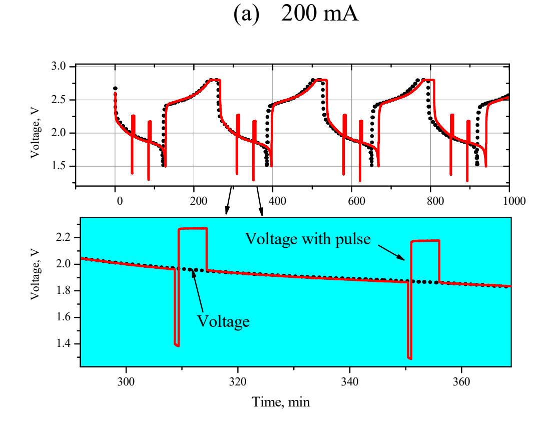
图 4 不同循环工况下的电压电流曲线变化图

Fig.4 The profiles of current vs voltage under various cycling conditions

关于钛酸锂电池在 ARC 内部脉冲放电与正常放电的电压电流变化区别，以充放电倍率为 0.2 C 进行说明，如图 4 所示。其中图 4 (a) 为电池在循环倍率为 0.2 C 电压电流曲线变化。在放电过程，电压下降，放电结束后，由于过电势的存在，电池电压瞬间回升，且放电电流越大电池回升幅度也越大。在后续的充电过程，电压继续攀升，达到充电截止电压后进行恒压充电直至充电电流下降到 20 mA，静置 1 min，然后进入下一循环。图 4 (b) 是对应充放电倍率为 0.2 C 的电压电流脉冲变化图。



(a) 200 mA



(b) 500 mA

图 5 在循环充放电倍率分别为 0.2 C、0.5 C 所对应的电压脉冲变化图

Fig.5 The profile of pulse voltage in the cycling rate of 0.2 C, 0.5 C

不同电流倍率下的电压在脉冲阶段的变化曲线区别如图 5 所示。其中，红色曲线为脉冲电压曲线，黑色为正常电压变化曲线，均取第二次脉冲进行局部放电，对应的电压变化如阴影区域所示。电池两端的电压可用公式（1）表示：

$$U = E_{\text{positive}} - E_{\text{negative}} - \eta_i \qquad (1)$$

其中 η_i 为电池过电势，由电池极化造成。根据极化产生的原因不同，可将其分为三类：(1) 电化学极化；(2) 浓差极化；(3) 电阻极化。其中以前两类较为重要。

$$\eta_i = \eta_{\text{kinetics}} + \eta_{\text{diffusion}} + \eta_{\text{electrolyte solution}} \qquad (2)$$

其中发生在正负极上的锂离子嵌入或脱出速率与电化学过电势的大小密切相关，可用 Butler-Volmer 动力学[12]表示如下：

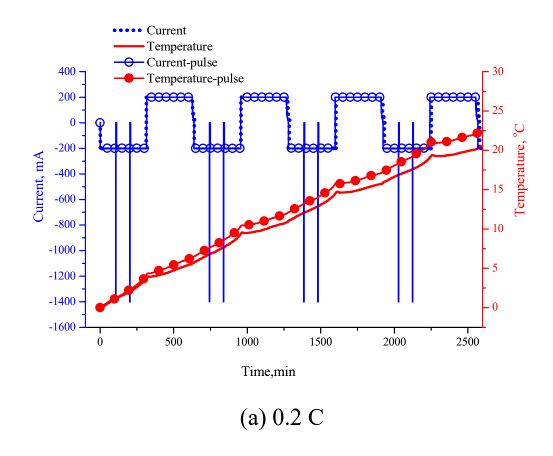
$$J = i_{0,i}\left\{\exp\left[\frac{\alpha F \eta_{\text{kinetics}}}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\beta F \eta_{\text{kinetics}}}{RT}\right]\right\} \qquad (3)$$

其中 J 是电流密度，α、β 是交换系数，介于 0 与 1 之间；F 为 Faraday 常数，96 487 C/ mol，R 为气体常数，8.3143 J/(mol·K)。T 为电池温度，K；$i_{0,i}$ 为交换电流密度，$i_{0,i} = k_{0,i}\left(c_{2i,\max}\right)^{1-\beta}\left(c_{2i,\max} - c_{2i,\text{surf}}\right)^{1-\beta}\left(c_{2i,\text{surf}}\right)^{\beta}$。

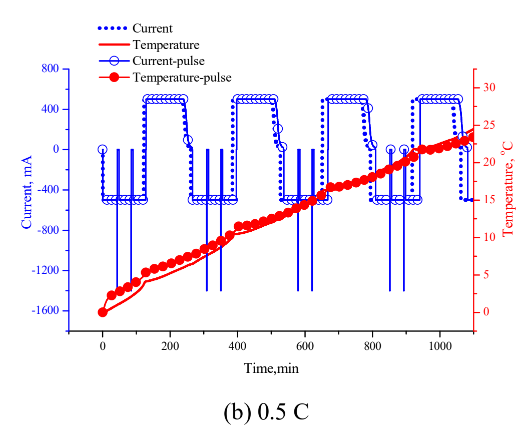
电极上的浓差极化反映了固体电极内部嵌锂与嵌锂离子浓度差异。由奈恩斯特（Nernst）方程可知，脉冲瞬间电池电极上的含锂浓度开始明显变化，致使浓差极化增大[5]。在脉冲瞬间，电解液中的存在也锂离子浓度梯度，且脉冲时间越长，浓度梯度越大，恢复到初始浓度所需时间越长[5]。

因此，在脉冲过程中，由于各种极化的增大，电池电压急剧下降，对于以 200 mA 进行放电的脉冲，电压下降了 0.77 V，而以 500 mA 进行放电的脉冲下降了 0.58 V。在脉冲后的静置 5 min 内，因电池内部无电流通过，故电化学引起的过电势为 0，因此电池电压在静置阶段要高于此刻正常放电时的电压，故电压在静置阶段出现了回升。以 200 mA 进行放电的脉冲，电压上升了 0.12 V，以 500 mA 进行放电的脉冲，电压上升了 0.31 V。由方程 3 可以看出，动力学过电势的大小与电流密度（对同一块电池来说是电流大小）密切相关，电流越大，所需要的动力学过电势也就越大。因此，从图 5 电压曲线可以看出，**对于钛酸锂电池，以 500 mA 进行循环的电压平台高于以循环倍率为 0.2 C 的电压平台**，以 500mA 进行放电产生的过电势高于以 200 mA 放电产生的过电势，根据方程 1 因脉冲下降的电压、上升的电压值也得到了合理解释。

3.2 不同循环倍率下的温度变化



(a) 0.2 C



(b) 0.5 C

图 6 不同电流倍率下的绝对温升变化图

Fig.6 The variation curve of temperature corresponding to different current at (a) 0.2 C (b) 0.5 C

从图 6 (a) 可以看出，在连续进行 5 次充放电过程中，温度曲线呈现阶段上升趋势。在放电过程和充电过程的过度处有明显的温度转折点，而在充电过程与放电过程的连接处，温度曲线缓缓过渡。因为电池在低倍率充电过程中，可逆热取值为负；而电池在放电的时候取值为正，也就是对应于放热的过程[13]，放电过程中的热量明显大于充电过程。所以，放电之后，温度上升速率变慢，温度曲线不能平稳过渡。图 6 (b) 与图 6 (a) 温度变化趋势基本一致，在一个充电-放电循环中温度曲线平稳上升。

锂离子电池在充电和放电过程中热量产生的原因是多方面的，包括电池内部的焦耳热、电池循环过程中的电化学热以及电池内部化学物质反应的化学热等。然而，在正常充放电过程中，电池内部的热量主要为可逆热与不可逆热，电池的产热关系可以表示为

$$Q = Q_{rev} + Q_{irrev} = I\left(\varphi_{2,i} - \varphi_{1,i} - U_i - T\partial E_{oc}/\partial T\right) \quad (5)$$

由方程 5 可知电池内部释热量与电池内部通电电流成正相关，故以 500 mA 进行充放电循环时释放的热量大于钛酸锂电池以 200 mA 进行充放电循环释放的热量，四个放电-充电循环后，循环倍率为 0.5 C 的电池温度增加了 23.33 K，比循环倍率为 0.2 C（20.24 K）的电池高 3.09 K。

从图 6（a）、（b）对比可以看出，当电池以 200 mA 进行充放电时，电池内部温度因脉冲的存在而

高于正常充放电的工况；当电池以 500 mA 进行充放电循环时，在第一个放电脉冲过程，温度增长值因脉冲的存在大于正常充放电工况。这是因为在脉冲过程中，浓差极化和电化学极化增加，致使不可逆热增加[5, 9]，从而表现出电池温度的增高。

为具体查看脉冲对电池温度的影响，将实验中每组电池在放电过程中的温度增长值进行对比，如图 7 所示。从图中可以看出，脉冲放电过程的温度增长值大于无脉冲放电过程。然而，在绝热环境中，随着热量积累，电池内部温度升高，因脉冲而增加的温度逐渐不明显。如电池以 200 mA 进行放电时，电池温度在脉冲工况下均高于正常放电工况。而以 500 mA 放电时，电池在第一个放电脉冲的温度增长值高于正常放电工况 1.48 K，随着电池内部温度的升高，因脉冲而引起的温度增加值变小。由于本实验所用的充放电循环仪的电流范围为 0-1500 mA，故实验中的脉冲电流设为 1400 mA，为 200 mA 的 7 倍，500 mA 的 2.8 倍，由于脉冲倍数太低，导致 500 mA 放电脉冲过程中的电池内部温升不明显。

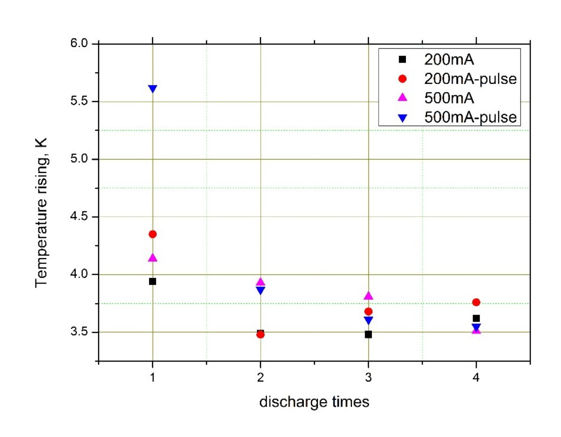
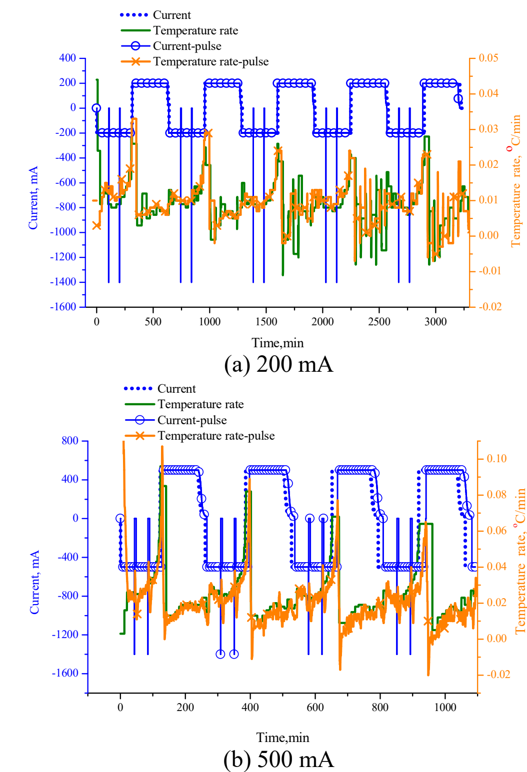


图 7 放电过程的绝对温升变化图

Fig.7 The variation curve of temperature difference in the process of discharge

3.4 温升速率比较



(a) 200 mA

(b) 500 mA

图 8 不同循环工况下的温升速率变化图

Fig.8 The temperature rate profiles under different cycling conditions (a) 200mA (b) 500mA

从图 8（a）、（b）中均可以看出，电池的温升速率在放电过程大于充电过程，这是因为在放电过程中电池中的可逆热为正值，而充电过程中的可逆焓变为负值，根据公式（5），在放电过程电池释放的热量大于充电过程，故对应于温升速率的变化。此外，由温升速率曲线可以看出，对应于放电过程的两次脉冲阶段，在脉冲过程处温升速率曲线有明显的上升，即高于正常放电过程的温升速率曲线，脉冲过后，温升曲线回复到原有状态。随着循环次数的增加，由于电池内部热量的积累和内部材料传热的滞后性，在后期的放电过程，因脉冲而引起的温升速率变化减弱。此外，通过对比图 10（a）、（b）可以看出，以 200 mA 进行充放电时，因脉冲而引起的温升速率变化小于 500 mA，这是由电池释放热量与电流大小成正比造成的。

4 结　论

本文通过采用加速量热仪与电池充放电循环仪联用的技术，对钛酸锂电池在脉冲放电过程的电压、电流、温度、温升速率变化情况进行实时测量，得

出如下结论：首先，由于脉冲影响电池的过电势，故电压曲线在脉冲过程中急剧下降，在脉冲后的5min 静置时间内，电压回升并高于此刻正常放电过程的电压曲线；其次，因脉冲的存在，电池温度高于正常放电过程的温度，温升速率曲线也高于正常放电时温升速率曲线。但随着电池内部温度的增加，脉冲对温度、温升速率的影响减弱。最后，由于传热的滞后性，在脉冲瞬间，电池温度并没有表现出明显的增温过程。研究结论加深了对电动车、混合电动车在启动、加速瞬间电池释热行为的认识，为电池系统的热管理提供了依据。此外，由于电池充放电循环仪测量电流范围有限，钛酸锂电池在更高脉冲倍率下的热行为有待研究，而高温下的脉冲放电是否会引发电池的热失控值得进一步的探究。

参考文献

[1] Amine K, Belharouak I, Chen Z, Tran T, Yumoto H, Ota N, et al. Nanostructured Anode Material for High‐Power Battery System in Electric Vehicles. Advanced Materials. 2010; 22: 3052-7

[2] 赵学娟. 锂离子电池在绝热条件下的循环产热研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学; 2014
ZHAO Xuejuan. Heat Generation of Lithium Ion Battery during Cycling under Adiabatic Condition[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014

[3] 平平. 锂离子电池热失控与火灾危险性分析及高安全性电池体系研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学; 2014
PING Ping. Lithium ion battery thermal runaway and fire risk analysis and the development on the safer battery system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014

[4] 胡信国等. 动力电池技术与应用(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社; 2013
HU Xinguo. Power battery technology and applications (Second Edition)[M]. Beijing: Chemical industry press, 2013

[5] De Jongh P, Notten P. Effect of current pulses on lithium intercalation batteries [J]. Solid State Ionics. 2002; 148: 259-68

[6] Bergveld H, Kruijt W, Notten P. Electronic-network modelling of rechargeable NiCd cells and its application to the design of battery management systems[J]. Journal of Power Sources. 1999; 77: 143-58[7] Notten P, Kruijt W, Bergveld H. Electronic Network Modeling of Rechargeable Batteries II. The NiCd System [J]. Journal of the Electrochemical Society. 1998; 145: 3774-83

[8] Kruijt W, Bergveld H, Notten P. Electronic network modeling of rechargeable batteries I. The nickel and cadmium electrodes [J]. Journal of the Electrochemical Society. 1998; 145: 3764-73

[9] Bernardi D M, Go J-Y. Analysis of pulse and relaxation behavior in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources. 2011; 196: 412-27

[10] Richard M, Dahn J. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental [J]. Journal of the Electrochemical Society. 1999; 146: 2068-77

[11] Zhu Cong, LI Xinghu, SONG Lingjun et al Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack [J]. Journal of Power Sources. 2013; 223: 155-64

[12] SHI D. Stress analysis of these praetorian lithium-ion battery [D]. Michigan State University Mechanical Engineering; 2011

[13] Onda K, Ohshima T, Nakayama M, Fukuda K, Araki T. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles [J]. Journal of Power Sources. 2006; 158: 535-42